



<p>(51) 国際特許分類6 C08F 6/06, C08J 3/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/29459</p> <p>(43) 国際公開日 1998年7月9日 (09.07.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04775</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月22日 (22.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/357899 1996年12月27日 (27.12.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 下川慶史(SHIMOKAWA, Keishi)[JP/JP] 今木卓弥(IMAKI, Takuya)[JP/JP] 志田 純(SHIDA, Jun)[JP/JP] 野尻尚村(NOJIRI, Naoki)[JP/JP] 平松 忍(HIRAMATSU, Shinobu)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, ID, KR, SG, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: METHOD FOR THE PURIFICATION OF IONIC POLYMERS</p> <p>(54) 発明の名称 イオン性高分子化合物の精製方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method for the purification of ionic polymers by which ionic polymers can effectively be freed from low-molecular-weight impurities carrying the same electrostatic charge as that of the ionic polymer, for example, residual ionic monomers. This process is characterized by treating an aqueous solution containing an ionic polymer and low-molecular-weight impurities carrying the same electrostatic charge as that of the ionic polymer, for example, residual ionic monomers by the use of an ultrafiltration membrane or a reverse osmosis membrane under the conditions of an ionic polymer concentration of 7 to 20 % by weight and a charge of the ionic polymer in the aqueous solution of 0.30 gram equivalent/l or above to thereby remove the impurities.</p>		

イオン性高分子化合物からより短時間でイオン性の残存単量体などの該イオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物を効率良く除去するイオン性高分子化合物の精製方法を提供すること。イオン性高分子化合物、及びイオン性の残存単量体などの該イオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物を含む水溶液を、イオン性高分子化合物の濃度が7~20重量%かつ該水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量が0.30 g当量/L以上の条件下で、限外濾過膜及び/又は逆浸透膜を用いて該低分子量不純物を除去することを特徴とするイオン性高分子化合物の精製方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FR	フランス	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GE	ジョージア	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GR	ギリシャ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バハマ	GM	ギンビニア	MD	モルドバ	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TT	トリニダード・トバゴ
BB	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TT	トリニダード
BB	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	ML	マリ	UG	ウガンダ
BB	ブルガリア	GU	グアム	MN	モンゴル	US	米国
BB	ベナン	DE	ドイツ	MR	モロッコ	UZ	ウズベキスタン
BB	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	モザンビーク	VN	ベトナム
BB	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	WV	ウェスト・ヴァージニア
BB	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NL	オランダ	WV	ウェスト・ヴァージニア
CC	コンゴ	JP	日本	NO	ノルウェー		
CC	スイス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CC	コートジボワール	KR	韓国	PL	ポーランド		
CC	中国	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
CC	キューバ	RS	セルビア	RO	ルーマニア		
CC	キューバ	RU	ロシア	RU	ロシア		
CC	キューバ	SA	サウジアラビア	SE	スウェーデン		
CC	キューバ	SC	セント・ヘレナ	SI	スロベニア		
CC	キューバ	SD	スーダン	SK	スロバキア		
CC	キューバ	SE	スウェーデン	SL	シエラレオネ		

明 細 書

イオン性高分子化合物の精製方法

技術分野

本発明は、イオン性高分子化合物の精製方法に関し、更に詳しくはイオン性高分子化合物から残存単量体等のイオン性の低分子量不純物を効率良く除去して精製する方法に関する。

背景技術

一般に、高分子化合物から、低分子量不純物を分離除去する際は、蒸発によって揮発させる場合が多い。しかしながら低分子不純物が電解質等のイオン性の場合は、不揮発性のものである場合が多く、この場合にはこの方法は適用出来ない。

また、重合体溶液の溶媒とは別の他の溶媒を用いて、高分子化合物を抽出する方法も考えられるが、このためには適当な溶媒を選定することが難しく、溶媒を多量に使用するために危険であったり、精製後、高分子化合物から残存する溶媒を除去する工程が必要になるなど、操作が煩雑となり、実用的でない。

また、限外濾過膜を用いて低分子量不純物を除去する方法が、特開平 3 - 6 6 7 0 5 号公報、特公平 7 - 5 9 6 0 9 号公報に開示されている。これらの方法は、高分子化合物と低分子量不純物の分子の大きさの違いによって高分子化合物と低分子量不純物とを分離するものである。これらの方法によれば、重合体溶液の溶媒以外に更に別の溶媒を使用することなく、残存低分子量不純物濃度を所定値まで低下させることが可能となるが、精製に多大な時間を要するという問題がある。

また、特開平 8 - 2 1 7 8 0 2 号公報では、イオン性高分子化合物を限外濾過膜を用いて、分子量 1 0 0 0 0 以下の低分子化合物及び未反応単量体を除去する

方法が開示されている。しかしこの方法においても処理中の重合体濃度を1重量%から約5重量%に濃縮しながら除去を行う方法が例示されており、かなり低濃度に希釈して濾過を行う必要があるという問題が残っている。

このような方法とは別に電気透析法を用いてカチオン性高分子化合物から未反応単量体を主成分とする低分子量不純物を除去する方法が、特公平7-68298号公報に開示されている。しかしこの電気透析法では電流を流すことにより低分子量のイオン性物質を除去しているため、低分子量のイオン性物質濃度が0.1%未満の範囲では流れることができる電流が極端に小さくなり、精製に多大な時間を要することになる。

発明の開示

従って、本発明の目的は、イオン性高分子化合物からより短時間でイオン性の残存単量体などの該イオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物を効率良く除去するイオン性高分子化合物の精製方法を提供することにある。

本発明者等は検討の結果、イオン性高分子化合物及びイオン性の残存単量体などの該イオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物を含有する水溶液を、イオン性高分子化合物の濃度が7~20重量%かつ該水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量が0.30g当量/L以上の条件下で、限外濾過膜及び/又は逆浸透膜を用いることにより、該イオン性高分子化合物と共通の対イオンを持つ低分子量不純物を効率良く除去することが可能になることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は、

(1) イオン性高分子化合物、及びイオン性の残存単量体などの該イオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物を含有する水溶液を、イオン性高分子化合物の濃度が7~20重量%かつ該水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量が0.30g当量/L以上の条件下で、限外濾過膜及び/又は逆浸透膜を用

いて該低分子量不純物を除去することを特徴とするイオン性高分子化合物の精製方法、

(2) イオン性高分子化合物の持つ電荷量が3.0 g当量/kg以上であることを特徴とする前記(1)記載のイオン性高分子化合物の精製方法、

(3) 水溶液を構成する溶媒の内60重量%以上が水であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載のイオン性高分子化合物の精製方法、

(4) 限外濾過膜又は逆浸透膜がセラミックフィルターであることを特徴とする前記(1)～(3)いずれか記載のイオン性高分子化合物の精製方法、

(5) 限外濾過膜又は逆浸透膜の平均細孔径が4～100 nmであることを特徴とする前記(1)～(4)いずれか記載のイオン性高分子化合物の精製方法、

(6) イオン性高分子化合物の重量平均分子量が5000以上で、低分子量不純物の分子量が500以下であることを特徴とする前記(1)～(5)いずれか記載のイオン性高分子化合物の精製方法、

(7) イオン性高分子化合物がカチオン性高分子化合物であることを特徴とする前記(1)～(6)いずれか記載のイオン性高分子化合物の精製方法、

(8) カチオン性高分子化合物が第四級アンモニウム塩であるカチオン性モノマーから合成されたものである前記(7)記載のイオン性高分子化合物の精製方法、並びに

(9) 前記(1)～(8)いずれか記載の精製方法を用いてイオン性高分子化合物の精製をした後に、更に該イオン性高分子化合物をイオン性交換樹脂と接触処理させることを特徴とするイオン性高分子化合物の精製方法、に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられるイオン性高分子化合物について以下に説明する。イオン性高分子化合物の解離基としては、酸又は塩基の存在下で塩を形成する基であれば特に制限されず、アニオン性、カチオン性または両イオン性のいずれの基であっ

てもよいが、例えばカチオン性高分子化合物の製造においては、臭いを有するカチオン性単量体が残存する場合が多く、臭いを良くする点からカチオン性高分子化合物の場合に好適に適用される。かかる塩生成基の具体例としては、カルボキシ基、スルホン酸残基、硫酸残基、リン酸残基、硝酸残基、アミノ基、アンモニウム基等が挙げられる。これらの基は一つの化合物に2種以上含まれていてもよい。

かかる高分子化合物の具体例としては、例えば、ムコ多糖類であるヒアルロン酸、ヒアルロン酸Na、コンドロイチン硫酸Na；ヘミセルロース類であるアルギン酸、アルギン酸Na、アルギン酸アンモニウム、カルボキシメチルセルロースNa塩、カルボキシメチルアミロース等の天然或いは半合成のもの等が挙げられるが、合成系のものがより好ましい。合成系のものとしては、例えば、下記のモノマーの1種又は2種以上を重合させたもの又はこれらのモノマーと酢酸ビニル等の脂肪族カルボン酸のビニルエステル、メチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル、メチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル環状アミド、スチレンやアルキル置換スチレン等といった塩生成基を有しない他の一般のモノマーとの共重合体、及びこれらの重合体の混合物が挙げられる。

アニオン性モノマーとしては、以下のモノマーが例示される。アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MA)、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸モノマー又はそれらの無水物又はそれらの塩；スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)等の不飽和スルホン酸モノマー又はこれらの塩；ビニルホスホン酸、アシッド・ホスホキシエチル(メタ)アクリレート等の不飽和リン酸モノマー。

カチオン性モノマーとしては、以下のモノマーが例示される。ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(DMAPAAm)、ジ

メチルアミノプロピルメタクリルアミド (DMA PMAAm) 等のジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド類; ジメチルアミノスチレン (DMASt)、ジメチルアミノメチルスチレン (DMA MS t) 等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類; 4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン等のビニルピリジン類; 又はこれらをハロゲン化アルキル、ハロゲン化ベンジル、アルキル若しくはアリールスルホン酸又は硫酸ジアルキル等の公知の四級化剤を用いて四級化した第四級アンモニウム塩。

両イオン性モノマーとしては、以下のモノマーが例示される。N-(3-スルホプロピル)-N-アクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクロイルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-カルボキシメチル)-N-メタクロイルアミドプロピル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン、N-カルボキシメチル-N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン。

なお、これらの高分子化合物の塩生成基がイオン化されていない場合は、既存の酸、例えば塩酸、硫酸等の無機酸; 酢酸、プロピオン酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸等の有機酸; 又は塩基、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン等の三級アミン類; アンモニア、水酸化ナトリウム等により中和等し、高分子化合物の塩生成基をイオン化したものを用いることができる。

本発明におけるイオン性高分子化合物の水溶液中の濃度は、7~20重量%、さらに好ましくは9~18重量%、特に好ましくは10~15重量%である。イオン性高分子化合物の濃度が7重量%よりも低すぎると、単位精製時間当りに処理できるイオン性高分子化合物の量が少なくなる。また水溶液中の電荷量が低くなるため精製効率が低下する。20重量%を越えると少ない濾液量で精製することが可能となるが、粘度が高くなりすぎるため、透過する濾液量が低下し、か

えて精製時間が長くなる。

さらに、水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量は、 0.30 g当量/L 以上、さらに好ましくは 0.4 g当量/L 以上、特に好ましくは 0.5 g当量/L 以上であるのが望ましい。処理水溶液中の電荷量が 0.30 g当量/L より小さいと、後述する精製方法の作用機構が十分に機能しないと考えられ、低分子量不純物が効率良く除去されなくなる。

また、イオン性高分子化合物自体の単位重量当たりの電荷量は、 3.0 g当量/kg 以上、さらに好ましくは 5.0 g当量/kg 以上であることが望ましい。イオン性高分子化合物自体の電荷量が低くなると、本発明の効果が十分に得られなくなる場合がある。

本発明において用いられるイオン性高分子化合物の重量平均分子量としては、 $5000 \sim 150$ 万程度が望ましい。 5000 未満では、膜により低分子量不純物を分離するのが困難となる。また、 150 万を越えるとイオン性高分子化合物を含む水溶液の粘度が高くなりすぎるため、該水溶液の透過液量が低下して、その結果、精製に多大な時間を要することになる。

本発明において用いられる限外濾過膜または逆浸透膜は、実質的に残存単量体などの低分子量不純物を透過させ、イオン性高分子化合物を透過させないで、両者を分離することが可能な膜であり、その分離するイオン性高分子化合物の分子量によって最適な平均細孔径を有する膜を選択することができる。好ましくは $4 \sim 100 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $10 \sim 50 \text{ nm}$ の平均細孔径を有する膜が用いられる。平均細孔径が 4 nm より小さすぎると、低分子量不純物の透過が妨げられ、単位面積当たりの透過液量が低下することがある。また平均細孔径が 100 nm より大きすぎると、イオン性高分子化合物の透過阻止率が低下する。このために市販の膜の中から、上記条件に適合するものを任意に選ぶことができる。

また本発明で用いるイオン性高分子化合物の重量平均分子量が、 1 万以上の場合には限外濾過膜を、 1 万未満の場合には逆浸透膜を好適に用いることができる。

。

本発明における限外濾過膜は微細な細孔を有し、イオン性の残存単量体などの該イオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物の分子が透過できるようなものであれば、特に制限なく使用することができる。このような限外濾過膜を形成する材料としては、例えば、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機高分子化合物や、多孔質ガラス、セラミックス等の無機材料をあげることができる。

また、逆浸透膜は本来はNaCl等の低分子化合物の透過を妨げることで、海水の淡水化や、工業用水の脱塩等、無機イオンの分離に用いられてきた。このような脱塩の目的で 사용되는逆浸透膜としては、NaClの透過阻止率が95%以上の膜が用いられてきたが、近年ではNaClの透過阻止率が10～50%の膜が上市されるようになった。この膜は塩等の低分子化合物を透過させ、ある程度以上の高分子化合物を透過させないという特徴をもつ。即ちNaClの透過阻止率が10～50%であるような逆浸透膜を用いれば、イオン性高分子化合物とイオン性低分子化合物を分離することが可能となる。このような逆浸透膜を形成する材料としては、例えば、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース等が用いられる。このような透過阻止率を有する逆浸透膜としては、SU-600（東レ（株）製、商品名）、NTR1550（日東電工（株）製、商品名）等が使用できる。

前記限外濾過膜または逆浸透膜が装着された分離装置としては、限外濾過、逆浸透いずれの場合でもいかなる形式のものでも良く、平膜型、スパイラル型、チューブラー型、フォローファイバー型、振動型等の各装置が適用できる。

このときイオン性高分子化合物の透過阻止率が高い程好ましい。細孔径の小さい膜を選定すれば透過阻止率は高くなるが、逆に透過流量が低下するのでかえって精製時間が長くなることがある。高い透過阻止率と多量の透過流量を得るため

には孔径分布が狭い膜を用いることが適しているので、一般に孔径分布がシャープと言われるセラミックフィルターを用いることが好ましい。

膜を用いて低分子量不純物を除去精製する方法としては特に限定は無く、濃縮法、あるいは透過した濾液と同量の水を加えていくダイアフィルトレーション法等の方法が挙げられる。また濃縮、希釈を数回繰り返す方法や、濃縮法およびダイアフィルトレーション法を組み合わせた方法でも良い。

この中でもダイアフィルトレーション法によって行えば、処理中のイオン性高分子化合物濃度を精製に最適な濃度に保つことができるため、好ましい。

本明細書でいう残存単量体などの低分子量不純物は、対象とするイオン性高分子化合物と同符号に帯電しているものであればよく、本発明の方法により効率良く除去することができる。このような低分子量不純物として具体的には、残存する重合性単量体、重合度の低いオリゴマーや重合開始剤分解物の塩、原料単量体に含有される重合禁止剤等が挙げられる。低分子量不純物の分子量としては、500以下のものが望ましい。分子量が高くなりすぎると、膜によってイオン性高分子化合物と低分子量不純物とを分離することが困難となる。

重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンアミドオキシム)ジハイドロクロライド等のアゾ系水溶性重合開始剤や過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の重合開始剤等、一般的な水溶性重合開始剤等があげられる。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール等があげられる。

本発明においては、前記のようにして精製されたイオン性高分子化合物をイオン交換樹脂と接触処理させてさらに精製を行ってもよい。これにより、低濃度においてイオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物を効率よく除去

することができる。

本発明において用いることのできるイオン交換樹脂としては、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂があげられる。これらを単独で使用してもよく、又は併用してもよい。

陽イオン交換樹脂としては、強酸性陽イオン交換樹脂および弱酸性陽イオン交換樹脂を用いることができる。強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、交換基がスルホン酸基である樹脂等があげられ、その具体例としては、三菱化学（株）製（商品名）ダイヤイオンSK1B、SK104、SK110、SK112、SK116、PK208、PK212、PK216、PK220、PK228、HPK25、オルガノ（株）製（商品名）アンバーライトIR-120B、IR-124、200C、201B、252、IR-118等があげられる。弱酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、交換基がカルボン酸基であるメタクリル酸系及びアクリル酸系のイオン交換樹脂等があげられ、その具体例としては、三菱化学（株）製（商品名）ダイヤイオンWK10、WK11、WK100、WK01S、WK40、オルガノ（株）製（商品名）アンバーライトIRC-50、IRC-76等があげられる。イオン性高分子化合物を含む溶液のpHが8未満である場合には、全pH域においてイオン交換を行うことができる強酸性陽イオン交換樹脂を用いることが望ましい。また、イオン性高分子化合物を含む溶液のpHが8以上である場合には、イオンの総交換容量が大きく、再生の容易な弱酸性陽イオン交換樹脂を用いることが望ましい。

陰イオン交換樹脂としては、強塩基性陰イオン交換樹脂および弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いることができる。強塩基性陰イオン交換樹脂としては、例えば、交換基に4級アンモニウム基を有する樹脂等があげられ、その具体例としては、三菱化学（株）製（商品名）ダイヤイオンSA10A、SA11A、SA12A、NSA100、SA20A、SA21A、PA308、PA312、PA316、PA408、PA412、PA418、HPA25、HPA75、オルガ

ノ(株)製(商品名)アンバーライトIRA-400、IRA-400T、IRA-401、IRA-402、IRA-402BL、IRA-410、IRA-411S、IRA-440B、IRA-458、IRA-900、IRA-904、IRA-910、IRA-958等があげられる。弱塩基性イオン交換樹脂としては、例えば、交換基が1〜3級アミンである樹脂等があげられ、その具体例としては、三菱化学(株)製(商品名)ダイヤイオンWA10、WA20、WA21J、WA30、オルガノ(株)製(商品名)アンバーライトIRA-35、IRA-60E、IRA-68、IRA-93ZU、IRA-94S等があげられる。

イオン性高分子化合物を含む溶液のpHが5以上である場合には、全pH域においてイオン交換を行うことができる強塩基性陰イオン交換樹脂を用いることが望ましい。また、イオン性高分子化合物を含む溶液のpHが5未満である場合には、イオンの総交換容量が大きく、再生の容易な弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いることが望ましい。

本発明において、イオン交換樹脂を使用する際に該イオン交換樹脂の再生が行われていない場合には、一般的に行われる再生処理をした後に該イオン交換樹脂を使用する。すなわち、陽イオン交換樹脂の場合、H型でないもの、例えば、Na型の場合は、使用前に塩酸または硫酸水溶液を用いて、また、陰イオン交換樹脂の場合、OH型でないもの、例えば、Cl型のものは、使用前に水酸化ナトリウム水溶液を用いて、それぞれのイオン交換樹脂を充填した容器内で、各イオン交換樹脂を処理した後に、脱塩水で洗浄して各イオン交換樹脂の再生を行う。

本発明では、再生されたイオン交換樹脂を使用する際には、目的に応じて、バッチ式とカラム式のいずれの方法を使用しても良い。使用条件としては、バッチ式では、ポリマー溶液に含まれるイオン性不純物に対し、1当量以上の交換基量の陽、陰イオン交換樹脂を加え、0.1〜10時間程度攪拌した後濾過してイオン交換樹脂を取り除く。

カラム式の場合は、循環法または、流通法のどちらでも良い。流量としては、特に限定がないが、例えば、循環法では空間速度（＝（流量 m^3 ／時間）／（樹脂量 m^3 ）） 1Hr^{-1} 以上の条件で、また流通法では 100Hr^{-1} 以下の条件で流量及びイオン交換樹脂量を設定することが好ましい。また、イオン交換樹脂の強度を考慮し、上記空間速度の範囲で樹脂層の差圧が 1MPa 以下の差圧で操作できる流量が望ましい。

カラムの容量は、樹脂の膨潤収縮及び樹脂の再生、洗浄操作を考慮し、樹脂体積の1.2倍から5倍であることが好ましい。

また、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とを併用する方法としては、それらを混合して用いる混床式精製方法、それぞれを別の容器またはカラムに充填して処理する精製方法等があげられる。

本発明において精製の対象となるイオン性高分子化合物および低分子量不純物を含有する溶液は水溶液であり、水を溶媒とするが、イオン性高分子化合物及び低分子量不純物の解離を妨げない程度のメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等の有機溶媒を含有していてもかまわない。しかしながら水以外の有機溶媒を含有する場合でも、溶媒の内の水の割合は60重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であることが望ましい。溶媒の内の水の含有量が60重量%より小さくなると、イオン性高分子化合物の解離度が低下するために、処理するイオン性高分子化合物水溶液中の電荷量が小さくなり、本発明の効果が十分に得られなくなるためである。

イオン性高分子化合物が pH によって解離度が異なる場合には、より解離度の高くなるように pH を調製することが望ましい。

本発明の精製方法の作用機構は明確ではないが、次のように推定される。即ち、一般的には膜を透過可能な低分子化合物は母液（処理液）側と同じ濃度で透過していくと考えられている。しかし本願のように、膜を透過できないイオン性高分子化合物が水溶液中に存在していて、そのイオン性高分子化合物の対イオンは

膜を透過可能である場合には、イオン性高分子化合物の対イオンもまた母液（処理液）側と同じ濃度で膜を透過しようとする。水溶液中では電気的中性を保たなければならないので、そのイオン対となる高分子化合物が同時に透過しなければならない。しかしながら高分子化合物は前述の通り膜を透過できないために、結果として膜を透過可能でかつ高分子化合物と同符号の電荷をもった低分子化合物が透過していくことになる。その結果として低分子化合物は単独で膜面を透過していく場合よりも高濃度で透過していくと考えられる。このように考えることにより、本発明の効果はイオン性高分子化合物の濃度が高く、イオン性高分子化合物の対イオン濃度が高い程、顕著にあらわれると推定される。

以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

実施例 1

カチオン性のポリ塩化メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム 18 重量%水溶液を重合反応により得た。このイオン性高分子化合物のもつ単位重量あたりの電荷量は 4.81 g 当量 / kg であった。この時、イオン性高分子化合物の重量平均分子量は 22 万であった。固形分当たりの残存単量体の重量濃度は 1260 ppm であった。残存単量体の分子量は 207.7 であった。尚、残存単量体の重量濃度は液体クロマトグラフィー法により測定した。

この水溶液 10 kg にイオン交換水 5 kg を加えて 12 重量%水溶液としたものを、セラミックフィルター（東芝セラミックス（株）製、商品名：MEMBRALOX）限外濾過装置に入れ、イオン性高分子化合物の精製を行った。処理水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量は 0.58 g 当量 / L であった。セラミックフィルターの細孔径は 10 nm、膜面積は 0.4 m² であった。

操作条件は透過した濾液と同量の水を投入するダイアフィルトレーション濾過法により行い、水溶液の膜内循環流速を 1.2 m / s、膜モジュール入口圧力 9.0 kgf / cm²、出口圧力 6.5 kgf / cm² であった。

精製時の処理水溶液中の固形分当たりの残存単量体濃度及び積算濾液量の経時変化を表1に示す。さらに積算濾液量から理論的に計算して求めた処理水溶液中の固形分当たりの残存単量体濃度を比較のために示す。

この理論計算値は、ダイアフィルトレーション法により精製した場合に用いられる下記の理論計算式に基づくものである。

$$C = C_o \cdot e^{-V/V_s}$$

ここで、V : 積算濾液量

V_s : 処理水溶液の総量

C : 積算濾液量Vにおける処理液中の残存単量体濃度

C_o : 初期の処理液中の残存単量体濃度

を表す。

表1

精製時間 (hr)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 (ppm)	積算濾液量 (kg)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 理論計算値 (ppm)
1.0	642	3.6	989
2.0	358	7.2	778
3.0	192	10.7	616
4.0	100	14.0	495

実施例2

ポリ塩化メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム18重量%水溶液10kgにイオン交換水10kgを加えて9重量%水溶液としたこと以外は実施例1と同様にして精製を行った。このときの処理水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量は0.43g当量/Lであった。結果を表2に示す。

表 2

精製時間 (hr)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 (ppm)	積算濾液量 (kg)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 理論計算値 (ppm)
1.0	825	5.1	975
2.0	483	10.3	751
3.0	298	16.1	562
4.0	235	21.5	429
5.0	170	27.0	326

実施例 3

ポリ塩化メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム 18 重量%水溶液 10 kg にイオン交換水 2 kg を加えて 15 重量%水溶液としたこと以外は実施例 1 と同様にして行った。このときの処理水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量は 0.72 g 当量/L であった。結果を表 3 に示す。

表 3

精製時間 (hr)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 (ppm)	積算濾液量 (kg)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 理論計算値 (ppm)
1.0	733	1.6	1101
2.0	430	3.2	963
3.0	285	4.8	843
4.0	195	6.3	744

実施例 4

実施例 1 と同様にして得られた精製 2 時間後の処理水溶液（12 重量%水溶液 15 kg、固形分当たりの残存単量体濃度 358 ppm、pH 5.6）を 1.2 L の強酸性陽イオン交換樹脂（SK1B：三菱化学（株）社製）を充填したカラム（直径 70 mm、長さ 780 mm）に 15 kg/時間（液比重 1.01）の流速（空間速度 12.4 Hr⁻¹）で通液した。得られた処理水溶液中の固形分当たりの残存単量体濃度は 29 ppm であった。

実施例 5

実施例 2 と同様にして得られた精製 3 時間後の処理水溶液（9 重量%水溶液 20 kg、固形分当たりの残存モノマー濃度 298 ppm、pH 5.7）を、実施例 4 と同様のイオン交換樹脂を充填したカラムに、流速 20 kg/hr（空間速度 16.5 Hr⁻¹）で通液した。得られた処理水溶液中の固形分当たりの残存単量体濃度は 31 ppm であった。

実施例 6

実施例 3 と同様にして得られた精製 2 時間後の処理水溶液 (15 重量%水溶液 12 kg、固形分当たりの残存モノマー濃度 430 ppm、pH 5.5) を、実施例 4 と同様のイオン交換樹脂を充填したカラムに、12 kg/時間の流速 (空間速度 9.9 Hr⁻¹) で通液した。得られた処理水溶液中の固形分当たりの残存単量体濃度は、30 ppm であった。

実施例 7

ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩 12 重量%水溶液 15 kg を重合反応により得た。このイオン性高分子化合物の持つ単位重量当たりの電荷量は、5.16 g 当量/kg であった。この時、イオン性高分子化合物の重量平均分子量は、23 万であった。固形分当たりの残存単量体の重量濃度は、1320 ppm であった。残存単量体の分子量は 193.72 であった。尚、残存単量体の重量濃度は、液体クロマトグラフィー法により測定した。実施例 1 と同様の操作で、イオン性高分子化合物の精製を行った。処理水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量は、0.62 g 当量/L であった。結果を表 4 に示す。

表 4

精製時間 (hr)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 (ppm)	積算濾液量 (kg)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 理論計算値 (ppm)
1.0	697	3.3	1059
2.0	368	6.6	850
3.0	195	9.9	682
4.0	107	13.0	555

実施例 8

ポリアクリル酸ナトリウム 8 重量%水溶液を 22.5 kg 重合反応により得た。このイオン性高分子化合物の持つ単位重量当たりの電荷量は、10.64 g 当量/kg であった。この時、イオン性高分子化合物の重量平均分子量は、23 万であった。固形分当たりの残存単量体の重量濃度は、1008 ppm であった。残存単量体の分子量 94,050 であった。尚、残存単量体の重量濃度は、液体クロマトグラフィー法により測定した。実施例 1 と同様の操作で、イオン性高分子化合物の精製を行った。処理水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量は、0.85 g 当量/L であった。結果を表 5 に示す。

表 5

精製時間 (hr)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 (ppm)	積算濾液量 (kg)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 理論計算値 (ppm)
1.0	707	5.7	782
2.0	478	12.0	591
3.0	337	17.6	461
4.0	235	23.4	356

比較例

ポリ塩化メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム 18 重量%水溶液 10 kg にイオン交換水 35 kg を加えて 4 重量%水溶液としたこと以外は実施例 1 と同様にして行った。このときの処理水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量は 0.19 g 当量/L であった。結果を表 6 に示す。

表 6

精製時間 (hr)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 (ppm)	積算濾液量 (kg)	処理水溶液中の 固形分当たりの 残存単量体濃度 理論計算値 (ppm)
1.0	1148	8.4	1043
2.0	905	17.6	850
3.0	625	25.0	722

表 1～6 より明らかなように、実施例 1～3、実施例 7、8 においては理論計算値に比べ得られる処理水溶液の残存単量体濃度は大幅に低下し、短時間で効率良く前記処理水溶液中の残存単量体が除去されていることがわかる。

一方、比較例のようにイオン性高分子化合物の水溶液中の濃度が低く電荷量が 0.30 g 当量/L よりも低い場合には、得られる処理水溶液の残存単量体濃度は理論計算値とほぼ同等であり、本発明の効果は認められなかった。

また、実施例 4～6 の結果より、実施例 1～3 で得られた各処理水溶液を強酸性陽イオン交換樹脂を充填したカラムにそれぞれ通液し、該イオン交換樹脂と接触処理させることで、各処理水溶液中の固形成分当たりの残存単量体濃度がさらに低下し、効率よく残存単量体が除去されていることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のイオン性高分子化合物の精製方法により、イオン性高分子化合物及びイオン性の残存単量体など該イオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物を含有する水溶液を、所定の条件下で、限外濾過膜及び／又は逆浸透膜を用いて精製することにより、従来より短時間でイオン性高分子化合物から低分子量不純物を効率良く除去し精製するという効果が奏される。

請 求 の 範 囲

1. イオン性高分子化合物、及びイオン性の残存単量体などの該イオン性高分子化合物と同符号に帯電する低分子量不純物を含有する水溶液を、イオン性高分子化合物の濃度が7～20重量%かつ該水溶液中のイオン性高分子化合物の電荷量が0.30g当量/l以上の条件下で、限外濾過膜及び/又は逆浸透膜を用いて該低分子量不純物を除去することを特徴とするイオン性高分子化合物の精製方法。
2. イオン性高分子化合物の持つ電荷量が3.0g当量/kg以上であることを特徴とする請求項1記載のイオン性高分子化合物の精製方法。
3. 水溶液を構成する溶媒の内60重量%以上が水であることを特徴とする請求項1記載のイオン性高分子化合物の精製方法。
4. 限外濾過膜又は逆浸透膜がセラミックフィルターであることを特徴とする請求項1記載のイオン性高分子化合物の精製方法。
5. 限外濾過膜又は逆浸透膜の平均細孔径が4～100nmであることを特徴とする請求項1記載のイオン性高分子化合物の精製方法。
6. イオン性高分子化合物の重量平均分子量が5000以上で、低分子量不純物の分子量が500以下であることを特徴とする請求項1記載のイオン性高分子化合物の精製方法。
7. イオン性高分子化合物がカチオン性高分子化合物であることを特徴とする

請求項 1 記載のイオン性高分子化合物の精製方法。

8. カチオン性高分子化合物が第四級アンモニウム塩であるカチオン性モノマーから合成されたものである請求項 7 記載のイオン性高分子化合物の精製方法。

9. 請求項 1 記載の精製方法を用いてイオン性高分子化合物の精製をした後、更に該イオン性高分子化合物をイオン交換樹脂と接触処理させることを特徴とするイオン性高分子化合物の精製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ C08F6/06, C08J3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08F6/00-6/28, C08J3/00-3/11, C08B1/00-37/18, C08H1/00-5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-138374, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), May 30, 1995 (30. 05. 95), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 5-279483, A (Nippon Paint Co., Ltd.), October 26, 1993 (26. 10. 93), Claims (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
March 25, 1998 (25. 03. 98)

Date of mailing of the international search report
April 7, 1998 (07. 04. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 97/04775

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 08 F 6/06, C 08 J 3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 08 F 6/00-6/28, C 08 J 3/00-3/11,
C 08 B 1/00-37/18, C 08 H 1/00-5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-138374, A (信越化学工業株式会社) 30. 5月, 1995 (30. 05. 95) 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-9
A	J P, 5-279483, A (日本ペイント株式会社) 26. 10月, 1993 (26. 10. 93) 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 03. 98

国際調査報告の発送日

07.04.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進



4 J

7107

電話番号 03-3581-1101 内線 3457